

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. Juli 2005 (14.07.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/063647 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C04B 20/10**,
28/02

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/053698

(22) Internationales Anmeldedatum:
23. Dezember 2004 (23.12.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
03029596.8 23. Dezember 2003 (23.12.2003) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): SIKA TECHNOLOGY AG [CH/CH]; Zugerstrasse
50, CH-6340 Baar (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LINDLAR, Benedikt

[DE/DE]; Eichbühlstrasse 35, 78467 Konstanz (DE).
SCHIEGG, André [CH/CH]; Hölibachstrasse 114,
CH-8912 Obfelden (CH).

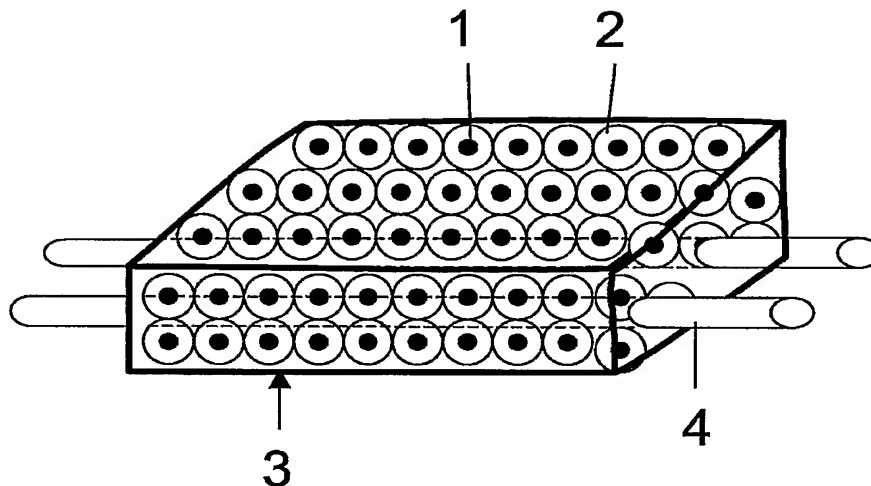
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: DRY ADDITIVE FOR HYDRAULIC BINDERS

(54) Bezeichnung: TROCKENES ZUSATZMITTEL FÜR HYDRAULISCHE BINDEMittel



(57) Abstract: The invention relates to a dry additive for hydraulic binders, and to the production and use thereof. The solid additive is characterized by comprising a liquid additive (1) disposed in a microporous carrier (2). The inventive additive allows for the formulation of hydraulically curing compositions (3) which have a substantially better storage stability than the corresponding hydraulic composition to which the liquid additive (1) was directly added. The invention also relates to a method for the rehabilitation of cured hydraulic compositions such as concrete, and therefore to the possibility of corrosion protection of concrete steel in already cured hydraulic compositions.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2005/063647 A1



EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein trockenes Zusatzmittel für hydraulische Bindemittel, dessen Herstellung sowie dessen Verwendung. Das feste Zusatzmittel zeichnet sich dadurch aus, dass ein flüssiges Zusatzmittel 1 in einem mikroporösen Träger 2 angeordnet ist. Damit lassen sich hydraulisch abbindende Zusammensetzungen 3 formulieren, welche bedeutend bessere Lagerstabilität als die entsprechend hydraulische Zusammensetzung, der das flüssige Zusatzmittel 1 direkt beigegeben wurde. Weiterhin offenbart die Erfindung ein Verfahren zur Sanierung von ausgehärteten hydraulischen Zusammensetzungen wie Beton, und damit eine Möglichkeit eines Korrosionsschutzes von Armierungseisen in bereits ausgehärteten hydraulischen Zusammensetzungen.

5

TROCKENES ZUSATZMITTEL FÜR HYDRAULISCHE BINDEMittel

10

Technisches Gebiet

Die Erfindung betrifft trockene Zusatzmittel für hydraulische Bindemittel.

15

Stand der Technik

Trockene Zusatzmittel für hydraulische Bindemittel werden alleine oder auch bereits zugemischt, z.B. als Trockenbeton oder Trockenmörtel verkauft. Solche Trockenmischungen weisen eine relativ gute Lagerstabilität und
20 -beständigkeit auf, da bei Gemischen aus trockenen pulvrigen Rohstoffen während der Lagerdauer keine Wechselwirkungen zwischen den Rohstoffen auftreten, die die Lagerfähigkeit beeinträchtigen.

Wenn dem Trockengemisch flüssige Rohstoffe bzw. Zusatzmittel zugesetzt werden sollen, zum Beispiel durch Eindüsen oder Eingiessen eines Zusatzmittels in die Pulvermischung, wird jedoch die Lagerzeit, während der die
25 Pulvermischung ihre gewünschten Eigenschaften beibehält, drastisch reduziert. Auch Träger, welche die Flüssigkeiten auf der Oberfläche adsorbieren, sind nicht immer geeignet, Wechselwirkungen zu verhindern, dies hängt jedoch von den Eigenschaften des flüssigen Zusatzmittels ab. Insbesondere hydrophi-
30 le Flüssigkeiten mit nennenswertem Dampfdruck können in die Pulvermischung migrieren und unerwünschte Effekte bewirken.

Darstellung der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, bei einem trockenen Zusatzmittel für hydraulische Bindemittel der eingangs genannten Art eine ausreichende Lagerstabilität auch bei der Verwendung mindestens eines flüssigen Zusatzmittels zu erzielen.

Erfindungsgemäss wird dies durch die Merkmale des ersten Anspruchs erreicht.

Die Vorteile des erfindungsgemässen trockenen Zusatzmittels liegen einerseits darin, dass das trockene Zusatzmittel lagerstabil und einfach zu dosieren ist, und insbesondere darin, dass damit formulierte hydraulisch abbindende Zusammensetzung über eine wesentlich verbesserte Lagerstabilität verfügen, als eine entsprechende Zusammensetzung, welcher das entsprechende flüssige Zusatzmittel im flüssigen Zustand beigemischt wurde.

Ein weiterer Vorteil liegt darin, dass erst bei der Verarbeitung bei der Zugabe von Wasser das im mikroporösen Träger absorbierte flüssige Zusatzmittel verzögert freigesetzt wird und in das hydraulische Bindemittel, beziehungsweise in die Matrix, migriert.

Ferner ist ein weiterer Vorteil zu erwähnen, dass ein korrosionshemmendes Zusatzmittel die in einer ausgehärteten hydraulischen Zusammensetzung vorhandenen Armierungseisen vor Korrosion schützt.

Ferner kann in gewissen Grenzen durch geeignete Kombination von dem mikroporösen Träger und dem flüssigen Zusatzmittel auf die Kinetik der Freisetzung Einfluss genommen werden.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Kurze Beschreibung der Zeichnung

Im folgenden wird anhand der Zeichnungen die Erfindung näher erläutert. Gleiche Elemente sind in den verschiedenen Figuren mit den gleichen Bezugszeichen versehen.

Es zeigen:

Fig. 1: Eine schematische Ansicht eines mikroporösen Trägers beladen mit einem flüssigen Zusatzmittel;

Fig. 2: Eine schematische Ansicht einer hydraulisch abbindenden Zusammensetzung enthaltend einen mit einem flüssigen Zusatzmittel beladenen mikroporösen Träger;

Fig. 3: Eine schematische Ansicht einer ausgehärteten hydraulischen Zusammensetzung und einer für Sanierungszwecke eingesetzten hydraulisch abbindenden Zusammensetzung enthaltend ein mit einem flüssigen Zusatzmittel beladenen mikroporösen Träger;

Ausführung der Erfindung

Figur 1 zeigt einen mit mindestens einem flüssigen Zusatzmittel 1 beladenen mikroporösen Träger 2. Dabei wird der mikroporöse Träger 2 auf einem Trockenmischer mit dem flüssigen Zusatzmittel 1 gemischt.

Geeignete mikroporöse Träger 2 sind mikroporöse Molekularsiebe, vorzugsweise Zeolithe, insbesondere synthetische Zeolithe.

Die mikroporöse Struktur des Trägers 2 zeichnet sich durch ein Porensystem mit definiertem Porenradius und spezifischer Porenoberfläche aus. Je nach gewünschter Struktur sind durch dieses Porensystem größere Hohlräume

verbunden. Diese Eigenschaft erlaubt die gezielte Adsorption von Molekülen auf der Basis von Molekülgröße und Polarität.

Als Träger kommen somit mikroporöse Molekularsiebe in Frage, insbesondere Zeolithe. Zeolithe können synthetisch hergestellt werden oder kommen natürlich vor in ehemals vulkanischen Gebieten, wo sie beispielsweise in Italien, im Tagebau abgebaut werden.

Kommerzielle Zeolithe haben Porendurchmesser, welche üblicherweise in einem Bereich von 3 bis 10 Angström(10^{-10} m), bevorzugt zwischen 4 und 8 Angström, liegen, jedoch auch grösser sein können.

Bevorzugt liegen die mikroporösen Träger in Pulverform vor, insbesondere mit einem mittleren Korndurchmesser von weniger als 100 Mikrometer, bevorzugt zwischen 100 und 10 Mikrometer, meist bevorzugt zwischen 50 und 25 Mikrometer. In der Produktion fallen Zeolithe als sehr feines Pulver an und werden unter Umständen mit einem Bindemittel zu größeren Partikeln verarbeitet. Für die Verwendung als mikroporöser Träger sind Zeolithe jedoch als Pulver bevorzugt. Eine mögliche Vorbehandlung ist die Teilsättigung der Zeolithe mit Wasser. Dies ist bei der vorliegenden Erfindung besonders vorteilhaft, um das Imprägnieren mit dem flüssigen Zusatzmittel zu vereinfachen.

Besonders bevorzugt sind Zeolithe vom Typ Zeolith A, Linde Typ-A (LTA). Noch mehr bevorzugt sind Kationen-ausgetauschte Zeolithe ohne oder zumindest weitgehend ohne Alkalionen.

Durch die Variation des Aluminium/Silizium-Verhältnisses kann die Hydrophile und Hydrophobie gesteuert werden. Diese Eigenschaft kann verwendet werden, um die Eignung eines spezifischen Zeoliths für das verwendete flüssige Zusatzmittel auszuwählen oder anzupassen.

Um das Zusatzmittel in den Träger einzubringen, wird der Träger in einen Trockenmischer eingebracht und mit einer Düse das flüssige Zusatzmittel in den Mischer zugemischt und gerührt.

Der Gehalt des flüssigen Zusatzmittels 1 bezüglich des Trägers 2 liegt üblicherweise in einem Bereich von bis zu 100 Gew. % des Trägers, insbeson-

dere von 10 bis 80 Gew. %. Dies ist jedoch auch abhängig von der Art des verwendeten Zeolithen und dessen Parameter.

Je nach Anwendung und/oder Art des Zusatzmittels kann es von Vorteil sein, die Möglichkeit der physikalisch und chemische Beladung des mikro-
5 porösen Trägermaterials mit dem flüssigen Zusatzmittel nicht vollständig aus-
zuschöpfen.

Der mit dem flüssigen Zusatzmittel 1 beladene Träger 2 ist trocken und mindestens ein Jahr lagerstabil.

10 Als Zusatzmittel 1 können beliebige flüssige Betonzusatzmittel verwendet werden. Vorteilhaft ist die Verwendung von Beschleunigern, Korrosionsin-
hibitoren, Verflüssigern, Verzögerern, Schwindreduzierern, Entschäumen, usw.
Die Verwendung der oben genannten Zusatzmittel wird jedoch durch die Kine-
tik der Freigabe aus dem Träger eingeschränkt. Das Material des Trägers, ins-
15 besondere dessen Porengrösse und Zusammensetzung wird bevorzugt so
gewählt, dass die Kinetik der Freisetzung zur Funktion des Zusatzmittels an-
gepasst ist. Beispielsweise ist bei einem Verflüssiger oder Entschäumer eine
schnelle Freisetzung erwünscht, während bei einem Korrosionsinhibitor eine
verzögerte Freisetzung vorteilhaft ist.

20

Der mit einem Zusatzmittel beladene mikroporöse Träger kann Bestandteil einer trockenen hydraulisch abbindenden Zusammensetzung sein, ohne die Lagerstabilität dieser Mischung zu beeinträchtigen. Der mit dem Zu-
satzmittel beladene mikroporöse Träger kann mit in einer Menge von 0.05 bis
25 50 Gew. %, bevorzugt in einer Menge von 0.05 bis 20 Gew. % in einer hydrau-
lisch abbindenden Zusammensetzung vorhanden sein. Die hydraulisch abbin-
dende Zusammensetzung umfasst weiterhin mindestens ein hydraulisches
Bindemittel. Das hydraulische Bindemittel umfasst mindestens einen Zement,
insbesondere mindestens einen Zement gemäss Euronorm EN 197 oder Cal-
ciumsulfat, in Form von Anhydrit, Halbhydrat- oder Dihydratgips; oder Calcium-
30 hydroxid. Bevorzugt sind Portlandzemente, Sulfoaluminatzemente und Toner-
deschmelzzemente, insbesondere Portlandzement. Mischungen von Zementen
können zu besonders guten Eigenschaften führen. Für eine schnelle Aushär-

tung kommen vor allem zementöse Schnellbindemittel zum Einsatz, die vorzugsweise mindestens einen Tonerdeschmelzzement oder eine andere Aluminatquelle, wie beispielsweise aluminatspendende Klinker, und gegebenenfalls Calciumsulfat, in Form von Anhydrit, Halbhydrat- oder Dihydratgips; und/oder Calciumhydroxid enthalten. Als Bestandteil des hydraulischen Bindemittels wird Zement, insbesondere Portlandzement, bevorzugt.

Die so erhaltenen trockene, pulverförmige hydraulisch abbindende Zusammensetzung ist dabei im wesentlichen gleich lange, mindestens aber 90% so lange, lagerstabil, wie die entsprechende hydraulisch abbindende Zusammensetzung ohne das erfindungsgemäße trockene Zusatzmittel, entsprechend üblicherweise einem Zeitraum von 12 bis 15 Monaten.

Prinzipiell kann durch die Wahl geeigneter Zeolithe mit unterschiedlichen Kationen, z.B. H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} das Adsorptions- und Freisetzungsverhalten sowie mögliche Auswirkungen auf die zementöse Mischung beeinflusst werden.

Die hydraulisch abbindenden Zusammensetzung kann beispielsweise ein Fertigmörtel, ein Reparaturmörtel, ein Werk trockenmörtel oder ein Beton sein.

Diese hydraulisch abbindende Zusammensetzung verfügt über eine Lagerstabilität die bedeutend verbessert ist im Vergleich zu derselben hydraulisch abbindende Zusammensetzung, welche anstelle des trockenen Zusatzmittels direkt mit dem für die Herstellung des trockenen Zusatzmittels verwendeten flüssigen Zusatzmittel versetzt wird.

Lagerstabilität ist hierbei gegeben, wenn das Wasser/Zement-Verhältnis $\pm 3\%$ gleich bleibt, um zu denselben Applikationseigenschaften zu gelangen wie vor der Lagerung.

Für die Verarbeitung der trockenen hydraulisch abbindenden Zusammensetzung wird eine benötigte Menge Wasser zugegeben und die Mischung verarbeitet. Die Menge des benötigten Wassers richtet sich in erster Linie nach dem vom Fachmann üblich verwendeten Wasser/Zement-Verhältnis. Durch die Verarbeitung und die Zementabbindreaktion wird das flüssige Zusatzmittel 1

aus der Porenstruktur des Trägers 2 freigesetzt und das Zusatzmittel 1 migriert in das hydraulische Bindemittel. Die Geschwindigkeit der Freigabe des Zusatzmittels wird dabei je nach Art des Zusatzmittels eingestellt und kann auch verzögert erfolgen. Nach dem Kontakt mit Wasser härtet die hydraulisch abbindenden Zusammensetzung aus.

Figur 2 zeigt schematisch eine hydraulisch abbindende Zusammensetzung mit einem mikroporösen Träger 2, der mit einem flüssigen Zusatzmittel 1 beladen ist. Beim Zusatzmittel handelt es sich hierbei um ein korrosionshemmendes flüssiges Zusatzmittel 1. Hierbei wird die Abgabe vorzugsweise langsam erfolgen, um die in der hydraulisch abbindende Zusammensetzung 3 vorhandenen Armierungseisen 4 vor Korrosion zu schützen.

Als Korrosionsinhibitoren können z.B. Alkanolamine, Alkohole, organische Säuren, Phosphonate verwendet werden. Als Alkanolamine sind insbesondere Ethanolamine oder N-alkylierte Ethanolamine geeignet, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe umfassend Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, N-Methyldiethanolamin, N,N-Dimethylethanolamin sowie Mischungen davon.

Besonders bevorzugt wird Monoethanolamin (MEA) verwendet.

In Figur 3 ist die Sanierung einer ausgehärteten hydraulischen Zusammensetzung 3a, z.B. einem Beton, mit einer hydraulisch abbindenden Zusammensetzung 3, z.B. einem Mörtel, dargestellt. Die zu reparierende ausgehärteten hydraulische Zusammensetzung 3a, die carbonatisiert, Chloridverseucht, brüchig, löchrig oder rissig ist und/oder an gewissen Stellen sichtbare Armierungseisen 4 aufweist, kann durch Bearbeiten der Oberfläche, beispielsweise durch Meisseln oder Wegschlagen mittels eines Hammers oder ähnlichen Mitteln vorbereitet werden, insbesondere derart bis man auf intakten Beton stößt. Die hydraulisch abbindende Zusammensetzung wird hierbei mit Wasser vermischt und auf die ausgehärtete hydraulische Zusammensetzung 3a appliziert. Bei der Verarbeitung der hydraulisch abbindenden Zusammensetzung 3 wird das flüssige Zusatzmittel 1, vorzugsweise verzögert, freigesetzt,

migriert in der hydraulische abbindenden Zusammensetzung 3 und dann in die ausgehärtete hydraulische Zusammensetzung 3a, beispielsweise dem Beton, ein. Falls das im Träger 2 vorhandene flüssige Zusatzmittel 1 ein Korrosionsinhibitor ist, zieht das Zusatzmittel auf das Armierungseisen 4 auf, was zu einem

5 Korrosionsschutz führt. Je nach Anwendung und Art des Zusatzmittels kann es von Vorteil sein, dass das flüssige Zusatzmittel vor, während oder nach der Applikation freigesetzt wird.

Diese Methode stellt deshalb eine Möglichkeit dar, wie Armierungseisen in bereits ausgehärteten hydraulischen Zusammensetzungen vor Korrosion

10 geschützt werden können.

Beispiele

Die Erfindung wird nun anhand von Beispielen näher erläutert. Diese

15 sollen die Erfindung weiter veranschaulichen, den Umfang der Erfindung aber in keiner Weise beschränken.

1. Trockene Zusatzmittel

20 Als Beispiele **B1**, **B2** und **B3** für einen mikroporösen Träger 2 wurden die Zeolithe

	Kation	Poren- grösse	Kristall- grösse	Charakter	Diverses
B1	Na ⁺	7.5 Å	2 µm	hydrophil	Wasseradsorption (20°C, 55% rel. Luftfeuchtigkeit): 29 %
B2	H ⁺	7.5 Å		hydrophob	
B3	H ⁺	5.5 Å	0.2-1 µm	hydrophob	Oberfläche (BET) > 300 m ² /g

sowie, mit 10, 20 und 50 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht des Trägers, Monoethanolamin (MEA)(kommerziell erhältlich bei Fluka Chemie

25 GmbH, Schweiz) als flüssiges Zusatzmittel versetzt und durch einfaches Mischen in einem Trockenmischer homogenisiert.

Anschliessend wurde die Rieselfähigkeit sowie der Geruch mittels Auge oder Nase nach der in Tabelle 1 angegebenen Skala beurteilt und in Tabelle 2 zusammengestellt.

	-	o	+	++
Riesel- fähigkeit	schlecht Starkes Verklumpen	mittel leichtes Verklumpen	gut kein Verklumpen	sehr gut kein Verklumpen
Geruch	sehr stark sehr störend	stark störend	gering leicht störend	kein nicht störend

Tabelle 1. Beurteilung von Rieselfähigkeit und Geruch.

5

	Trägermaterial	B1	B2	B3
10% MEA		B1-10	B2-10	B3-10
	Rieselfähigkeit	++	++	++
	Geruch	++	++	++
20% MEA		B1-20	B2-20	B3-30
	Rieselfähigkeit	++	+	++
	Geruch	++	-	++
50% MEA		B1-50	B2-50	B3-50
	Rieselfähigkeit	o	+	o
	Geruch	-	o	--

Tabelle 2. Trockene Zusatzmittel.

2. Hydraulisch abbindende Zusammensetzungen

10 Auf 100 g SikaQuick® 506 (kommerziell erhältlich bei Sika Schweiz AG)
–als Beispiel einer trockenen hydraulisch abbindenden Zusammensetzung–
wurden 0.5 g **B1-20** zugemischt. Als Referenz **R1** und **R2** wurden 0.083 g MEA
auf 100 g SikaQuick® 506 gemischt.

15 Diese drei Proben sowie eine Probe SikaQuick® 506 wurden während
180 Tagen in einem geschlossenen Gebinde bei Raumtemperatur gelagert,

und anschliessend gemäss EN 480-1 mit Wasser vermischt und beurteilt. Die Referenz **R3** erfolgte durch Mischen der gelagerten Probe des SikaQuick® 506 mit Anmachwasser, welchem 0.091 g MEA auf 100g SikaQuick® 506 beigegeben wurde.

5 Die Proben wurden anhand der folgenden Parameter beurteilt:

- Luftgehalt gemessen analog zu EN 12350-7 (Betonprüfung)
- Ausbreitmass gemessen nach 10 Min. und 15 Schlägen nach DIN 18555-2
- Verarbeitung: Beurteilung der Kohäsion und Zähigkeit durch den Fachmann
- Druckfestigkeit nach 28 Tagen Aushärtung bei 23°C und 50% rel. Luftfeuch-

10 tigkeit nach EN 196-1

- Biegezugfestigkeit nach 28 Tagen Aushärtung bei 23°C und 50% rel. Luftfeuchtigkeit nach EN 196-1

- Trocknungsschwinden nach 91 Tagen bei 23°C und 50 % rel. Luftfeuchtigkeit nach DIN 52450

15

	R1	R2	R3	B1-20
Anmachwasser [Gew.-%]	16.5	17	15	15
Luftgehalt [%]	5.2	5.2	6.0	5.6
Ausbreitmass [mm]	135	149	145	148
Verarbeitbarkeit	zu steif	gut	Gut	gut
Druckfestigkeit [MPa]	28.4	22.9	32.7	33.1
Biegezugfestigkeit [MPa]	5.7	5.5	7.2	7.0
Trocknungsschwinden [mm/m]		-1.44	-1.25	-1.26

Tabelle 3 Eigenschaften hydraulischer Zusammensetzungen

Tabelle 3 zeigt die Resultate dieser Beurteilung. Es fällt hierbei auf, dass der Zusatz des festen Zusatzmittels (**B1-20**) im Gegensatz zum Zusatz des flüssigen Zusatzmittels (**R1** und **R2**) die Lagerstabilität der hydraulisch ab-

20 bindenden Zusammensetzung nicht verschlechtert, wie aus dem Vergleich mit **R3** ersichtlich wird. Die Beispiele **R1** und **R2** benötigen einen wesentlich höheren Wasseranteil, um dieselbe Verarbeitbarkeit, insbesondere das Ausbreitmass, zu erhalten. Ein höherer Wasserbedarf wirkt sich jedoch nachteilig auf

die mechanischen Eigenschaften, das Schwinden und damit auch auf die Permeabilität aus.

- Weiterhin wurde beobachtet, dass die Festigkeiten und Schwindwerte von **B1-20** vergleichbar mit der Referenz **R3** sind und zwar nach oder ohne
- 5 Lagerung. Die Referenzen **R1** und **R2** im Vergleich zu **B1-20** wiesen zudem nach Lagerung einen wesentlichen verschlechterten Schwind- und Festigkeitswerte sowie eine stark erhöhte Permeabilität auf.

10

Bezugszeichenliste

- | | |
|-------|---|
| 1 | Flüssiges Zusatzmittel |
| 2 | Mikroporöser Träger |
| 3 | Hydraulische abbindende Zusammensetzung |
| 15 3a | Ausgehärtete hydraulische Zusammensetzung |
| 4 | Armierungseisen |

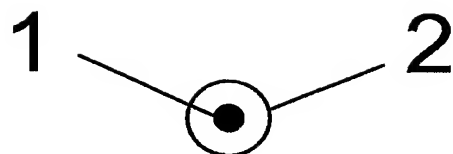
Patentansprüche

1. Trockenes Zusatzmittel für hydraulische Bindemittel, dadurch gekenn-
5 zeichnet, dass ein flüssiges Zusatzmittel (1) in einem mikroporösen
 Träger (2) angeordnet ist.
2. Trockenes Zusatzmittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
 dass das flüssige Zusatzmittel (1) ein Verflüssiger, Beschleuniger, Ver-
10 zögerer, Entschäumer, Schwindreduzierer oder ein Korrosionsinhibitor
 ist.
3. Trockenes Zusatzmittel gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet,
 dass das flüssige Zusatzmittel (1) ein Korrosionsinhibitor, insbesondere
15 ein Alkanolamin, ein Alkohol, eine organische Säure, ein Phosphonat,
 bevorzugt Monoethanolamin, ist.
4. Trockenes Zusatzmittel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch
 gekennzeichnet, dass der mikroporöse Träger (2) ein Molekularsieb,
20 insbesondere Zeolithe, bevorzugt ein Zeolith A, Linde Typ-A (LTA),
 ist.
5. Trockenes Zusatzmittel gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet,
 dass der mikroporöse Träger (2) in Pulverform vorliegt, insbesondere
 mit einem mittleren Korndurchmesser von weniger als 100 Mikrometer,
25 bevorzugt zwischen 100 und 10 Mikrometer, meist bevorzugt zwischen
 50 und 25 Mikrometer.
6. Trockenes Zusatzmittel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch
 gekennzeichnet, dass der mikroporöse Träger einen Porendurchmesser
30 zwischen 3 und 10 Angström, bevorzugt zwischen 4 und 8 Angström,
 aufweist.

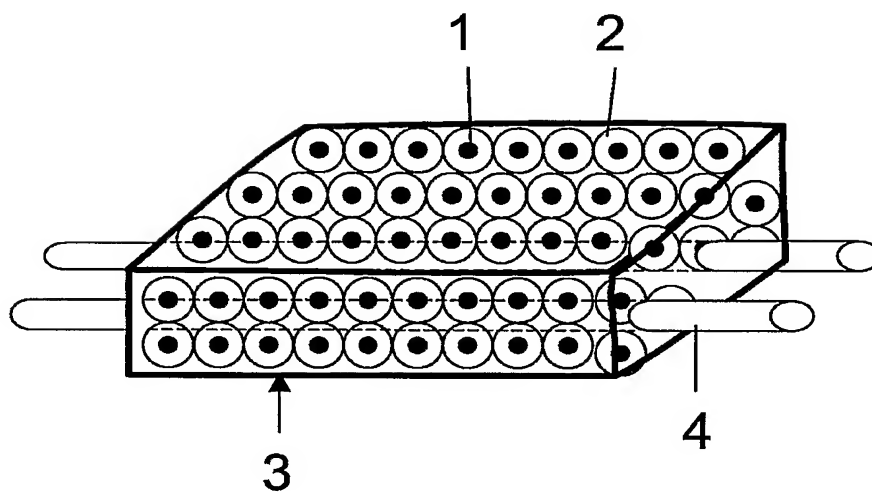
7. Trockenem Zusatzmittel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das mit dem flüssigen Zusatzmittel (1) beladene Träger (2) eine Lagerstabilität von mehr als einem Jahr hat.
- 5 8. Hydraulisch abbindende Zusammensetzung (3) umfassend ein trockenes Zusatzmittel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7 sowie ein hydraulisches Bindemittel.
- 10 9. Hydraulisch abbindende Zusammensetzung gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das hydraulische Bindemittel einen Zement, insbesondere einen Portlandzement, enthält.
- 15 10. Hydraulisch abbindende Zusammensetzung gemäss Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Lagerstabilität im wesentlichen gleich lange, mindestens aber 90% so lange, ist, wie die der entsprechenden hydraulisch abbindenden Zusammensetzung ohne das trockene Zusatzmittel gemäss Anspruch 1 bis 7.
- 20 11. Hydraulisch abbindende Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die hydraulisch abbindende Zusammensetzung ein Fertigmörtel, ein Reparaturmörtel, ein Werk trockenmörtel oder ein Beton ist.
- 25 12. Ausgehärtete hydraulische Zusammensetzung, erhalten durch die Aushärtung einer hydraulisch abbindenden Zusammensetzung gemäss einem Ansprüche 8 bis 11 mittels Wasser.
- 30 13. Verfahren zur Freisetzen von einem flüssigen Zusatzmittel aus einem trockenen Zusatzmittel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch das trockene Zusatzmittel mit Wasser in Kontakt gebracht wird.

14. Verwendung eines trockenen Zusatzmittel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7 in einer Zusammensetzung, welche ein hydraulisches Bindemittel enthält.
- 5 15. Verfahren zur Herstellung eines trockenen Zusatzmittels gemäss Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass ein flüssiges Zusatzmittel einem mikroporösen Material zugemischt und gerührt wird.
- 10 16. Verfahren zur Sanierung einer ausgehärteten hydraulischen Zusammensetzung (3a) umfassend die Schritte
- a) Vermischen einer hydraulisch abbindenden Zusammensetzung gemäss einem Ansprüche 8 bis 11 mit Wasser,
- b) Freisetzen des flüssigen Zusatzmittels,
- 15 c) Applikation der mit Wasser vermischten hydraulischen Zusammensetzung auf die ausgehärteten hydraulischen Zusammensetzung (3a),
- d) Migration des flüssigen Zusatzmittels in die ausgehärteten hydraulischen Zusammensetzung (3a),
- wobei die Schritte b) und c) auch gleichzeitig oder in umgekehrter Reihenfolge erfolgen können.
- 20 17. Verfahren zur Sanierung gemäss Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass das flüssige Zusatzmittel ein Korrosionsinhibitor, insbesondere ein Alkanolamin, ein Alkohol, eine organische Säuren, ein Phosphonat ist.
- 25 18. Verfahren zur Sanierung gemäss Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass die ausgehärteten hydraulischen Zusammensetzung (3a) Armierungseisen (4) enthält.
- 30 19. Verfahren zur Sanierung gemäss Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass der Korrosionsinhibitor durch die ausgehärtete hydraulische Zusammensetzung (3a) migriert und auf das Armierungseisen aufzieht.

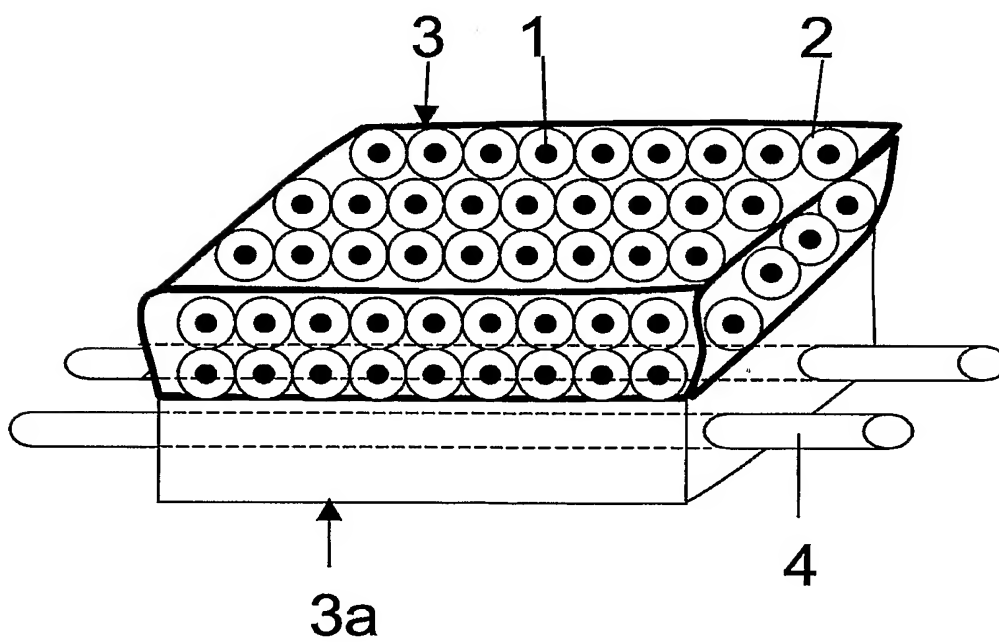
Figur 1



Figur 2



5 Figur 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP2004/053698

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C04B20/10 C04B28/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS + INDEXES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. COLUMBUS, US, 22 February 1993 (1993-02-22), XP000353374 ISSN: 0009-2258 abstract	1, 2, 4-16, 18, 19
Y	-----	17
X	CHEMICAL ABSTRACTS + INDEXES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. COLUMBUS, US, 11 January 1993 (1993-01-11), XP000374568 ISSN: 0009-2258 abstract	1, 2, 4, 6, 8, 9, 11-16, 18, 19
X	WO 96/27695 A (SANDOZ AG ; SANDOZ LTD (CH); SANDOZ AG (DE)) 12 September 1996 (1996-09-12) page 1, line 27 - page 5, line 21	1-3, 8, 9, 11-15
Y	-----	17
	----- -/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

* & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 March 2005

Date of mailing of the international search report

06/04/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gattinger, I

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP2004/053698

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00/41981 A (WAIN CHRISTOPHER PAUL ; HALLIBURTON ENERGY SERV INC (US)) 20 July 2000 (2000-07-20) page 4, line 3 - page 4, line 19 -----	1-4,8,9, 12-15
X	CHEMICAL ABSTRACTS + INDEXES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. COLUMBUS, US, vol. 6, no. 117, 10 August 1992 (1992-08-10), XP000374825 ISSN: 0009-2258 abstract -----	1,2,4,8, 9,12-15
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198612 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L02, AN 1986-078136 XP002295157 & JP 61 026545 A (KUBOTA LTD) 5 February 1986 (1986-02-05) abstract -----	1,4,8,9, 11-15
X	EP 0 247 773 A (QUEENSWAY EXPERT DEVELOPMENTS) 2 December 1987 (1987-12-02) page 6, line 28 - page 9, line 30 -----	1-4
A		16-19
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 197838 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L02, AN 1978-67911A XP002295158 & JP 53 094333 A (MITSUBISHI HEAVY IND CO LTD) 18 August 1978 (1978-08-18) abstract -----	1-15
A	EP 0 941 975 A (SIKA AG) 15 September 1999 (1999-09-15) the whole document -----	16-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP2004/053698

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9627695	A	12-09-1996	WO 9627695 A2 EP 0812306 A2 JP 3483572 B2 JP 11501698 T	12-09-1996 17-12-1997 06-01-2004 09-02-1999
WO 0041981	A	20-07-2000	US 2001001381 A1 US 6170575 B1 BR 0007476 A CA 2359972 A1 EP 1149059 A1 WO 0041981 A1 NO 20013393 A US 2003110986 A1 US 2003110987 A1 US 6494951 B1 US 6379456 B1 US 2001014651 A1	24-05-2001 09-01-2001 23-10-2001 20-07-2000 31-10-2001 20-07-2000 09-07-2001 19-06-2003 19-06-2003 17-12-2002 30-04-2002 16-08-2001
JP 61026545	A	05-02-1986	JP 1756507 C JP 4045470 B	23-04-1993 24-07-1992
EP 0247773	A	02-12-1987	AT 75782 T CA 1290561 C DE 3778893 D1 EP 0247773 A1 EP 0305393 A1 WO 8706958 A1 NO 880164 A	15-05-1992 15-10-1991 11-06-1992 02-12-1987 08-03-1989 19-11-1987 15-01-1988
JP 53094333	A	18-08-1978	JP 1179763 C JP 58012222 B	30-11-1983 07-03-1983
EP 0941975	A	15-09-1999	AT 211719 T CA 2265162 A1 DE 59900730 D1 DK 941975 T3 EP 0941975 A1 ES 2168816 T3 JP 11349363 A PT 941975 T US 6149725 A	15-01-2002 09-09-1999 28-02-2002 22-04-2002 15-09-1999 16-06-2002 21-12-1999 28-06-2002 21-11-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP2004/053698

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C04B20/10 C04B28/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C04B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CHEMICAL ABSTRACTS + INDEXES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. COLUMBUS, US, 22. Februar 1993 (1993-02-22), XP000353374 ISSN: 0009-2258 Zusammenfassung	1,2, 4-16,18, 19
Y	-----	17
X	CHEMICAL ABSTRACTS + INDEXES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. COLUMBUS, US, 11. Januar 1993 (1993-01-11), XP000374568 ISSN: 0009-2258 Zusammenfassung	1,2,4,6, 8,9, 11-16, 18,19
X	WO 96/27695 A (SANDOZ AG ; SANDOZ LTD (CH); SANDOZ AG (DE)) 12. September 1996 (1996-09-12) Seite 1, Zeile 27 - Seite 5, Zeile 21	1-3,8,9, 11-15
Y	-----	17
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. März 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

06/04/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gattinger, I

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 00/41981 A (WAIN CHRISTOPHER PAUL ; HALLIBURTON ENERGY SERV INC (US)) 20. Juli 2000 (2000-07-20) Seite 4, Zeile 3 - Seite 4, Zeile 19 -----	1-4,8,9, 12-15
X	CHEMICAL ABSTRACTS + INDEXES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. COLUMBUS, US, Bd. 6, Nr. 117, 10. August 1992 (1992-08-10), XP000374825 ISSN: 0009-2258 Zusammenfassung -----	1,2,4,8, 9,12-15
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198612 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L02, AN 1986-078136 XP002295157 & JP 61 026545 A (KUBOTA LTD) 5. Februar 1986 (1986-02-05) Zusammenfassung -----	1,4,8,9, 11-15
X	EP 0 247 773 A (QUEENSWAY EXPERT DEVELOPMENTS) 2. Dezember 1987 (1987-12-02) Seite 6, Zeile 28 - Seite 9, Zeile 30 -----	1-4
A	-----	16-19
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 197838 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L02, AN 1978-67911A XP002295158 & JP 53 094333 A (MITSUBISHI HEAVY IND CO LTD) 18. August 1978 (1978-08-18) Zusammenfassung -----	1-15
A	EP 0 941 975 A (SIKA AG) 15. September 1999 (1999-09-15) das ganze Dokument -----	16-19

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP2004/053698

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument			Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
WO 9627695	A	12-09-1996	WO	9627695	A2		12-09-1996	
			EP	0812306	A2		17-12-1997	
			JP	3483572	B2		06-01-2004	
			JP	11501698	T		09-02-1999	
WO 0041981	A	20-07-2000	US	2001001381	A1		24-05-2001	
			US	6170575	B1		09-01-2001	
			BR	0007476	A		23-10-2001	
			CA	2359972	A1		20-07-2000	
			EP	1149059	A1		31-10-2001	
			WO	0041981	A1		20-07-2000	
			NO	20013393	A		09-07-2001	
			US	2003110986	A1		19-06-2003	
			US	2003110987	A1		19-06-2003	
			US	6494951	B1		17-12-2002	
			US	6379456	B1		30-04-2002	
			US	2001014651	A1		16-08-2001	
JP 61026545	A	05-02-1986	JP	1756507	C		23-04-1993	
			JP	4045470	B		24-07-1992	
EP 0247773	A	02-12-1987	AT	75782	T		15-05-1992	
			CA	1290561	C		15-10-1991	
			DE	3778893	D1		11-06-1992	
			EP	0247773	A1		02-12-1987	
			EP	0305393	A1		08-03-1989	
			WO	8706958	A1		19-11-1987	
			NO	880164	A		15-01-1988	
JP 53094333	A	18-08-1978	JP	1179763	C		30-11-1983	
			JP	58012222	B		07-03-1983	
EP 0941975	A	15-09-1999	AT	211719	T		15-01-2002	
			CA	2265162	A1		09-09-1999	
			DE	59900730	D1		28-02-2002	
			DK	941975	T3		22-04-2002	
			EP	0941975	A1		15-09-1999	
			ES	2168816	T3		16-06-2002	
			JP	11349363	A		21-12-1999	
			PT	941975	T		28-06-2002	
			US	6149725	A		21-11-2000	